

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

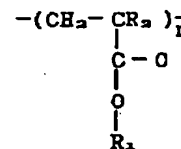
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) SHEET-FORMED OPTICAL RECORDING MATERIAL

- (11) 5-204152 (A) (43) 13.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-13636 (22) 29.1.1992
 (71) OJI PAPER CO LTD (72) YUKIO HOSODA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ G03F7/029, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038, G03F7/11, G11B7/24

PURPOSE: To directly form a sharp image by using an iron-arene type compound as a photocationic reaction initiator and a specified polyacrylate type derivative and/or polymethacrylate type derivative.

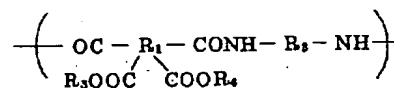
CONSTITUTION: A coating layer composed essentially of the photocationic reaction initiator of the iron-arene compound, a sensitizing dye, a color developing dyestuff, and the poly-acrylate or methacrylate type derivative represented by formula I is formed on a sheet of a substrate. In the formula, R₁ is ≥ 2 C alkyl, cycloalkenyl, cycloalkanyl, or aralkyl; R₂ is H, halogen, amino, nitro, cyano, or alkyl optionally substituted by one of the above groups; and n is an integer of 5-10000.

**(54) HEAT RESISTANT PHOTSENSITIVE MATERIAL**

- (11) 5-204154 (A) (43) 13.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-13513 (22) 29.1.1992
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) HIROSHI NISHIZAWA(3)
 (51) Int. Cl.⁵ G03F7/038, G03F7/004, G03F7/028, G03F7/038, G03F7/039, H01L21/027, H01L21/312

PURPOSE: To provide a heat resistant photosensitive material capable of forming a photosensitive resin compsn. having excellent film strength, heat resistance, adhesive property, thick film forming property and image forming property as well as excellent hardenability at low temp.

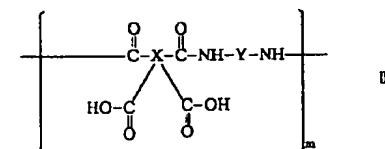
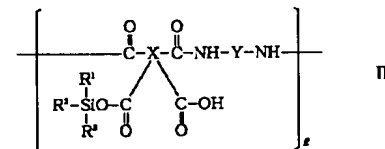
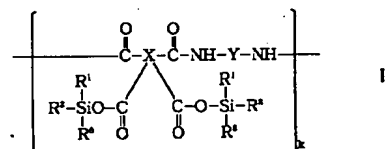
CONSTITUTION: This heat resistant photosensitive material contains a precursor of polyimide having repeating units represented by the formula, wherein each of R₁ and R₂ is an alicyclic group or an arom. group, each of R₃ and R₄ is a furan ring, a pyrane ring, a pyrone ring, a residue of a deriv. of the ring or H, the amt. of H in the sum of R₃ and R₄ is 0-90mol% and each of COOR₃ and COOR₄ bonds at the o-position to the amido group.

**(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PROTECTIVE FILM FOR ELECTRONIC PARTS**

- (11) 5-204156 (A) (43) 13.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-35670 (22) 27.1.1992
 (71) SHIN ETSU CHEM CO LTD (72) HIROSHIGE OKINOSHIMA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ G03F7/039, C08G73/10, C08K5/27, C08L79/08, G03F7/022, G03F7/027, G03F7/028, G03F7/038, G03F7/075, H01L21/027, H05K3/06

PURPOSE: To improve adhesiveness and to enhance heat resistance and electrical and mechanical characteristics by incorporating a polymer having specified repeating units and a photosensitive diazoquinone compound.

CONSTITUTION: This composition contains the photosensitive diazoquinone compound and the polymer having the repeating units each represented by one of formulae I-III in which X is an organic tetravalent group including an aromatic and aliphatic ring; Y is a divalent organic group; each of R¹-R³ is, independently, H or 1-10C organic group; and each of k, l, and m is an integer of 0, 1 and $0.2 \leq (2k+l)/(2k+l+m) \leq 1$, thus permitting the positive type polyimido resin precursor composition containing this precursor and the photosensitive material and this composition to have good sensitivity to irradiation light and to easily form a pattern.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-204154

(43)公開日 平成5年(1993)8月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F , 7/038	5 0 4			
7/004	5 0 3			
7/028				
7/038	5 0 5			

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数2(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-13513

(22)出願日 平成4年(1992)1月29日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 西沢 広

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 鈴木 健司

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 萩原 秀雄

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

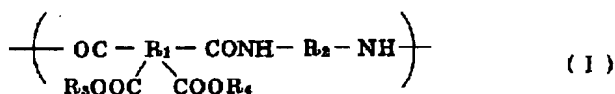
(54)【発明の名称】 耐熱性感光材料

(57)【要約】

【目的】 低温硬化性に優れるとともに膜強度、耐熱性、接着性、厚膜形成性及び像形成性を合わせ持った感光性樹脂組成物を形成しうる耐熱性感光材料を提供する。

【構成】 一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を含有してなる耐熱性感光材料。

【化1】



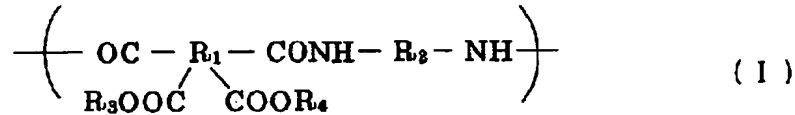
(式中、R₁及びR₂は脂環式基又は芳香族基を表し、R₃及びR₄はフラン環、ピラン環及びピロン環、それらの誘導体残基又は水素を表し、R₃及びR₄の総和のうち水素は0~90モル%である。また、COOR₃及びCOOR₄はアミド基に対してオルト位に結合している)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を含有してなる耐熱性感光材 *

* 料。

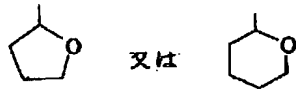
【化1】



（式中、 R_1 及び R_2 は脂環式基又は芳香族基を表し、 R_3 及び R_4 はフラン環、ピラン環、ピロン環、それらの誘導体残基又は水素を表し、 R_3 と R_4 の総和のうち水素は0～90モル%であり、 COOR_3 及び COOR_4 はアミド基に対してオルト位に結合している）

【請求項2】 一般式（I）の R_3 と R_4 がそれぞれ独立して

【化2】



である請求項1記載の耐熱性感光材料。

【発明の詳細な説明】

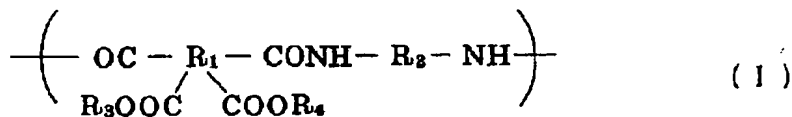
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な耐熱性感光材料、詳しくは、光酸発生剤及び溶媒等を併用することにより、感光性樹脂組成物を提供し得る耐熱性感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体工業にあつては、従来より無機材料を用いて行われていた層間絶縁材料として、主にポリイミド樹脂等のように耐熱性に優れた有機物が、その特性を生かして使用されてきている。ところで、半導体集積回路やプリント基板上の回路のパターン形成は、基材表面へのレジスト材の造膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基材表面の清浄作業等煩雑で多岐に亘る工程を経てパターン形成が行われることから、露光、現像によってパターン形成後も必要な部分のレジスト材料を、絶縁材料としてそのまま残して用いることができる耐熱性感光材料の開発が望まれている。

【0003】これらの材料として、例えば感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等をベースポリマとした耐熱感光材料が提案されており、特に、感光性ポリイミドは、その耐熱性が優れていることや不純物の排除が容易であることなどの点から特に注目されている。 ※



（式中、 R_1 及び R_2 は脂環式基又は芳香族基を表し、 R_3 及び R_4 はフラン環、ピラン環、ピロン環、それらの誘導体残基又は水素を表し、 R_3 及び R_4 の総和のうち水素

※【0004】このような感光性ポリイミドとして、例えば、特公昭55-30207号公報によりポリイミド前駆体に感光基をエステル結合で導入した感光性ポリイミド前駆体（ポリアミド酸エステル）が提案されているが、この材料は、感光性ポリイミド前駆体の合成に際して、酸クロライド基を利用するため、最終的に得られる感光性樹脂組成物が塩化物汚染され易い問題がある。また、ポリアミド酸エステルは加熱硬化によって目標とするポリイミドを得るのに高温を必要とするため、高温に加熱することのできない素子を使わざるをえない用途には使えない問題がある。

【0005】また、他の例として、特開昭57-168942号公報により、ポリアミド酸と光活性な官能基を有するアミン及び感光剤としてアジド化合物との混合物を主成分とする感光性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この感光性樹脂組成物は、厚膜が形成できない問題がある。

【0006】一方、特開昭54-95697号公報により、ポリアミド酸と光活性な官能基を有する重合性不飽和化合物との混合物を主成分とする感光性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この感光性樹脂組成物はポリアミド酸に感光基が直接結合した感光基含有ポリアミド酸を用いた感光性樹脂組成物に比べて解像性に劣る問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、特に低温硬化性に優れるとともに、膜強度、耐熱性、接着性、厚膜形成性及び像形成性を合わせ持った感光性樹脂組成物を形成しうる耐熱性感光材料を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式（I）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を含有してなる耐熱性感光材料に関する。

【化3】

は0～90モル%であり、 COOR_3 及び COOR_4 はアミド基に対してオルト位に結合している）

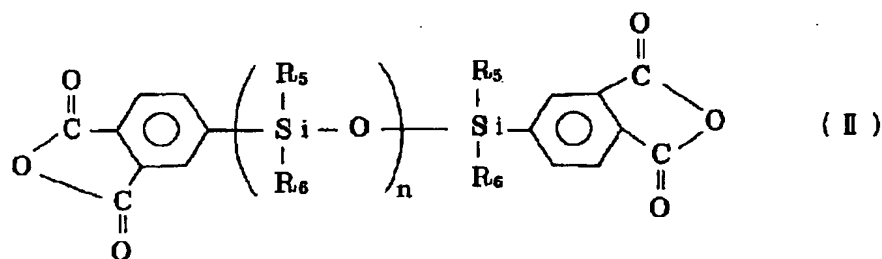
【0009】本発明における、一般式（I）で表される

繰り返し単位を有するポリイミド前駆体は、従来のポリアミド酸エステル型ポリイミド前駆体に比べて、比較的低温でイミド化反応が進行するため、低温硬化が可能である。本発明における上記の一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を含有してなる耐熱感光材料は、通常、常法により、脂環式及び芳香族のテトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミド酸にフラン、ピラン、ピロン又はそれらの誘導体を反応させることによって得られるが、製造法に特に制約はない。

【0010】上記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二*

* 無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3, 3'', 4, 4''-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3'', 4, 4''-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス〔4, (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、下記一般式(ⅠⅠ)

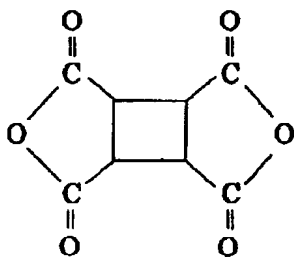
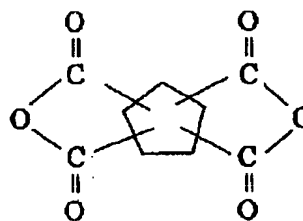
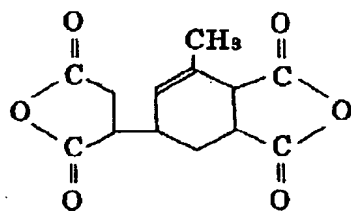
【化4】



(R₅及びR₆はそれぞれ独立して一価の炭化水素基を示し、nは0又は1以上の整数である)で表されるテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物と、それらの芳香族テトラカルボン酸二無水物の水添※

※加物及び下記化合物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましく用いられる。

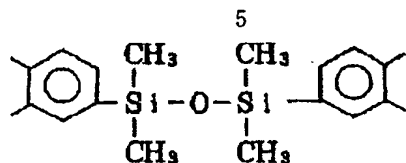
【化5】



これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でも2種類以上を組み合わせても使用することができるが、より好ましくは芳香族テトラカルボン酸二無水物が用いられる。

★【0011】上記した一般式(Ⅰ)のR₁のうち、50モル%未満が

【化6】

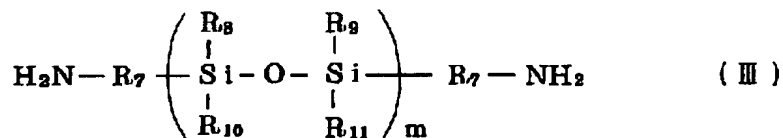


〔一般式 (I I) で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物 (R_6 及び R_6 はメチル基で、 $n=1$) の残基〕であることが光透過性、溶解性、接着性等の点から好ましい。

【0012】もちろん、これらのテトラカルボン酸二無水物のベンゼン環がアルキル基等の置換基で置換されていてもよい。また、これらのテトラカルボン酸二無水物のほかに、耐熱性および機械特性を低下させぬ程度に脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いてもよい。上記ジアミンとしては例えば、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'- (又は 3, 4'-3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は 3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-) ジ*

6
* アミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は 3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は 3, 4'-3, 3'-, 2, 4'-2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、4, 4'-ジ (4-アミノフェノキシ) フェニルスルホン、1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジ (3-アミノフェノキシ) フェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン、上記した芳香族ジアミンの水添加物である脂環式ジアミン、下記一般式 (I I I) で表されるジアミンなどが用いられる。

【化7】



(ここで、 R_7 は炭素数 1~10 の 2 価の炭化水素基、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基であり、これらは同一であっても相違してもよい。 m は 1~10 の整数である)

【0013】これらのジアミンは、単独でも 2 種以上の※

※組み合わせでも使用できるが、耐熱性を考慮すると芳香族ジアミンを用いることが好ましい。また、上記したジアミンの他に一般式 (I V) で表されるジアミノアミド化合物も用いることができる。

【化8】



(Ar は芳香族基、 Y は SO_2 又は CO を示し、1 個のアミノ基と $Y-NH_2$ とは互いにオルト位に位置する)

【0014】一般式 (I V) で表される化合物としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、3, 4'-

ジアミノジフェニルスルホン-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド-3'-スルホンアミド、1, 4-ジアミノベンゼン-2-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3-カルボンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン-4-カルボンアミド

7

ド、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン-3' -カルボンアミド、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン-4 -カルボンアミド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン-3 -カルボンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン-4 -カルボンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン-3' -カルボンアミド、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン-4 -カルボンアミド、4, 4' -ジアミノジフェニルサルファイド-3 -カルボンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルサルフ*



(Arは芳香族基、YはSO₂又はCOを示し、1個のアミノ基と1個のY-NH₂基が対として互いにオルト位に位置する)

【0016】この化合物としては、例えば、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル-3, 3' -スルホンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル-4, 5' -カルボンアミド、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル-4-4' -スルホンアミド、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン-3, 3' -カルボンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン-4, 5' -スルホンアミド等が挙げられる。これらのアミン化合物は、単独でも2種類以上を組み合わせても使用することができる。一般式(IV)及び/又は(V)の化合物を用いることにより一層の耐熱性向上が図れる。

【0017】耐熱性、機械的性質及びコストを考慮すると、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルを用いることが好ましい。なお、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、一般式(IV)で表されるジアミノアミド化合物および一般式(V)で表されるジアミノアミド化合物を使用した場合には、ポリイミド前駆体は一般式(I)で表される繰り返し単位と異なる繰り返し単位を含むことができる。上記のテトラカルボン酸二無水物と上記のジアミンとの反応は、通常不活性な有機溶媒中で0~100℃、好ましくは5~60℃の温度で行われ、ポリアミド酸の有機溶媒液として得ることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物とジアミンは、前者/後者が0.8/1~1.2/1(モル比)の割合で使用するのが好ましく、等モルで使用するのがより好ましい。

【0018】また、上記反応に用いる有機溶媒としては、生成するポリイミド前駆体を完全に溶解する極性溶媒が一般に好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。その他、この極性溶媒以外に、一般的有機溶媒であるケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、

8

*アイド-4-カルボンアミド、3, 3' -ジアミノジフェニルサルファイド-4-カルボンアミド、3, 4' -ジアミノジフェニルサルファイド-3' -スルホンアミド、1, 4-ジアミノベンゼン-2-カルボンアミド等が挙げられる。

【0015】また、一般式(V)で表されるジアミノジアミド化合物も用いることができる。

【化9】

(V)

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。

【0019】上記、フラン、ピラン及びピロン又はその誘導体としては、例えば、2, 3-ジヒドロフラン、2, 5-ジヒドロフラン、2, 3-ジヒドロベンゾフラン、2-クロロテトラヒドロフラン、2, 3-ジヒドロ-4H-ピラン、2, 3-ジヒドロ-6H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-α-ピロン、2, 3-ジヒドロ-γ-ピロン、クマリン及び、これらの炭素数1~4のアルキル基、-COOH、-CHO、-CH₂OH、-OH、-ORa、-COORa、-CONHRa、-CORa、-CH₂C₆H₅、-CH₂COOH、ハロゲン基、-CH=CHRa、-CH=CHCOOH置換体(ここで、Raは炭素数1~4のアルキル基、フェニル基を表す)などが用いられる。

【0020】上記した方法で得られるポリアミド酸と上記したフラン、ピラン、ピロン又はそれらの誘導体との反応は、好ましくは塩酸、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒又はトリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の三級アミン類の存在下、ポリアミド酸溶液にポリアミド酸のカルボキシル基に対して10モル%~500モル%の範囲のフラン、ピラン及びピロン又はその誘導体を添加し、0~100℃で1時間~10日程度加熱することによって目的とする一般式(I)のポリイミド前駆体を得ることができる。10モル%未満では光硬化性が不十分となり、500モル%を越えると厚膜形成性が不十分となる。この反応生成物はそのまま感光性樹脂組成物に供することができるが、必要に応じて、水又はメタノールなどのポリイミド前駆体貧溶媒中に投入し、さらに

20

30

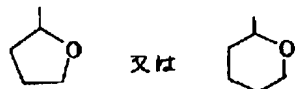
40

50

再沈を繰り返すことによって精製したポリイミド前駆体を用いることができる。

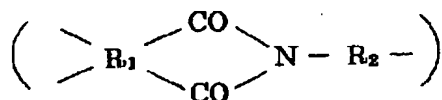
【0021】反応性、価格の点で、一般式(I)のR₃及びR₄がそれぞれ独立して

【化10】



であることが好ましい。また、一般式(I)のR₃及びR₄の総和のうち水素は0~90モル%とされる。90%を越えると光感度が低下する。0~20%が特に好ましい。さらに、一般式(I)には、上記した方法でポリアミド酸を得る際に必要に応じて形成させることができるイミド結合

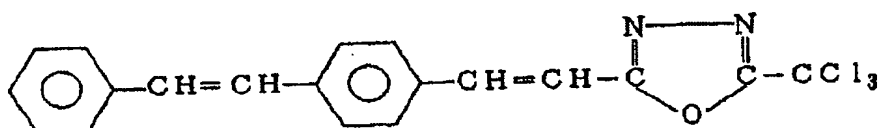
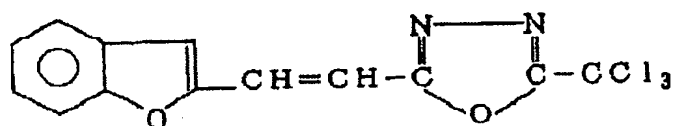
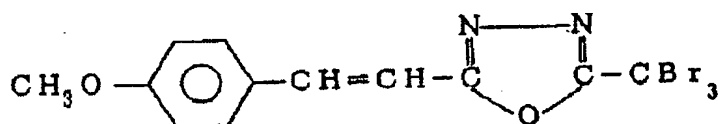
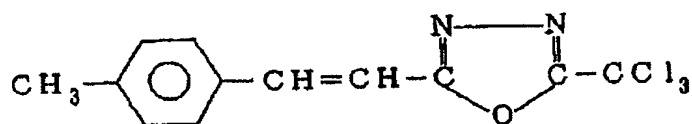
【化11】



*

【0022】

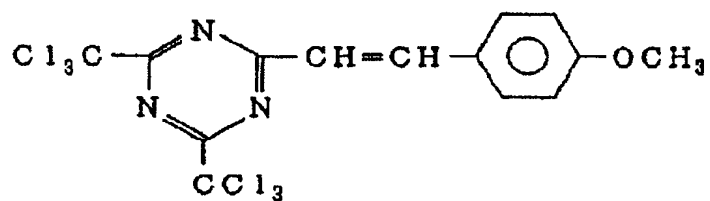
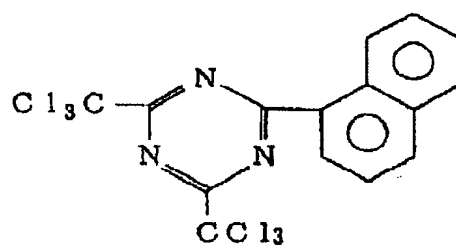
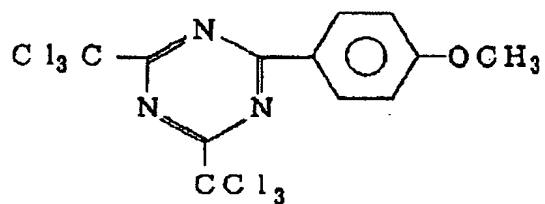
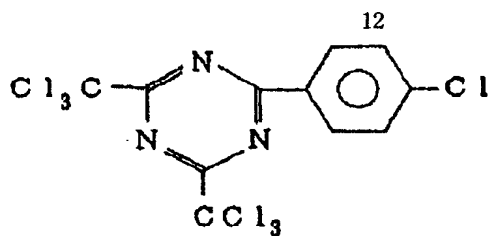
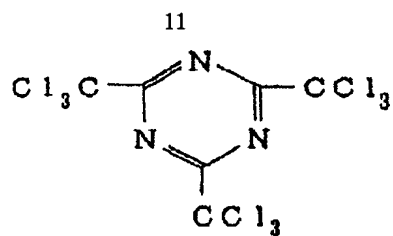
【化12】



等のトリハロメチル基で置換されたオキサジアゾール誘導体、

※【0024】

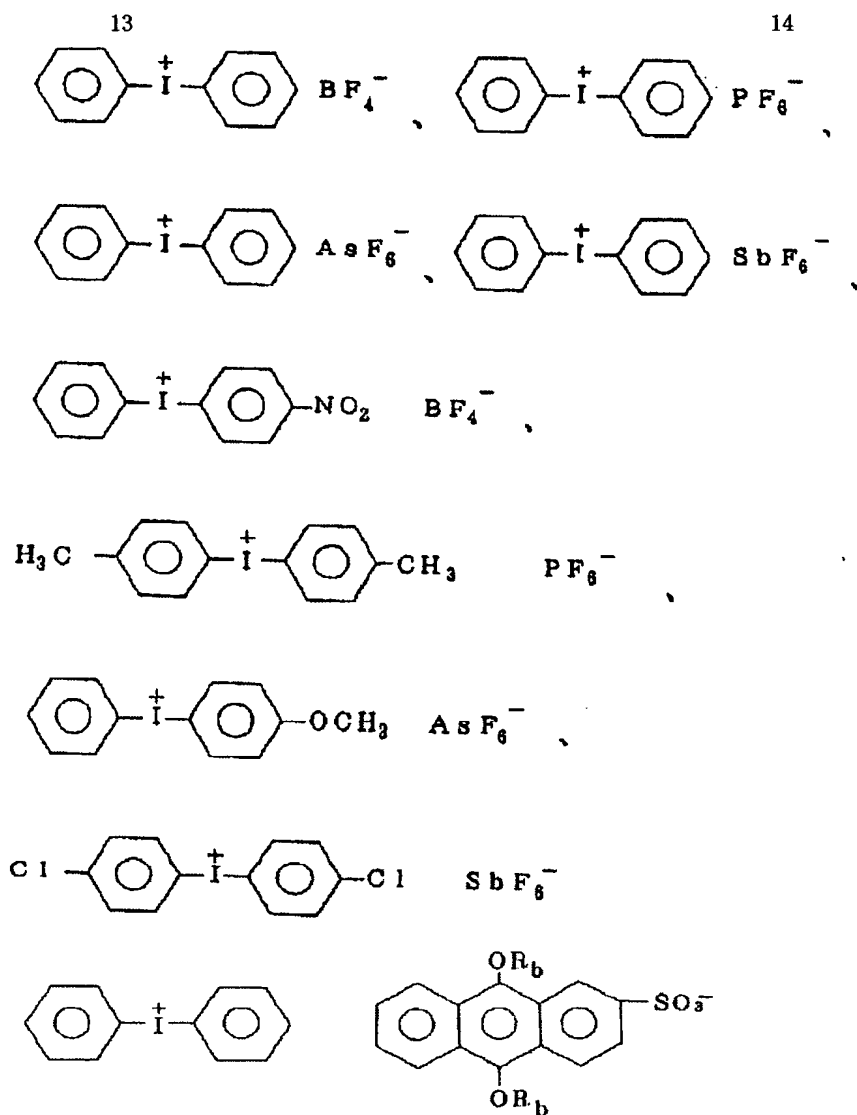
※【化13】



等のトリハロメチル基で置換された s-トリアジン誘導
体、

* 【0025】

* 30 【化14】



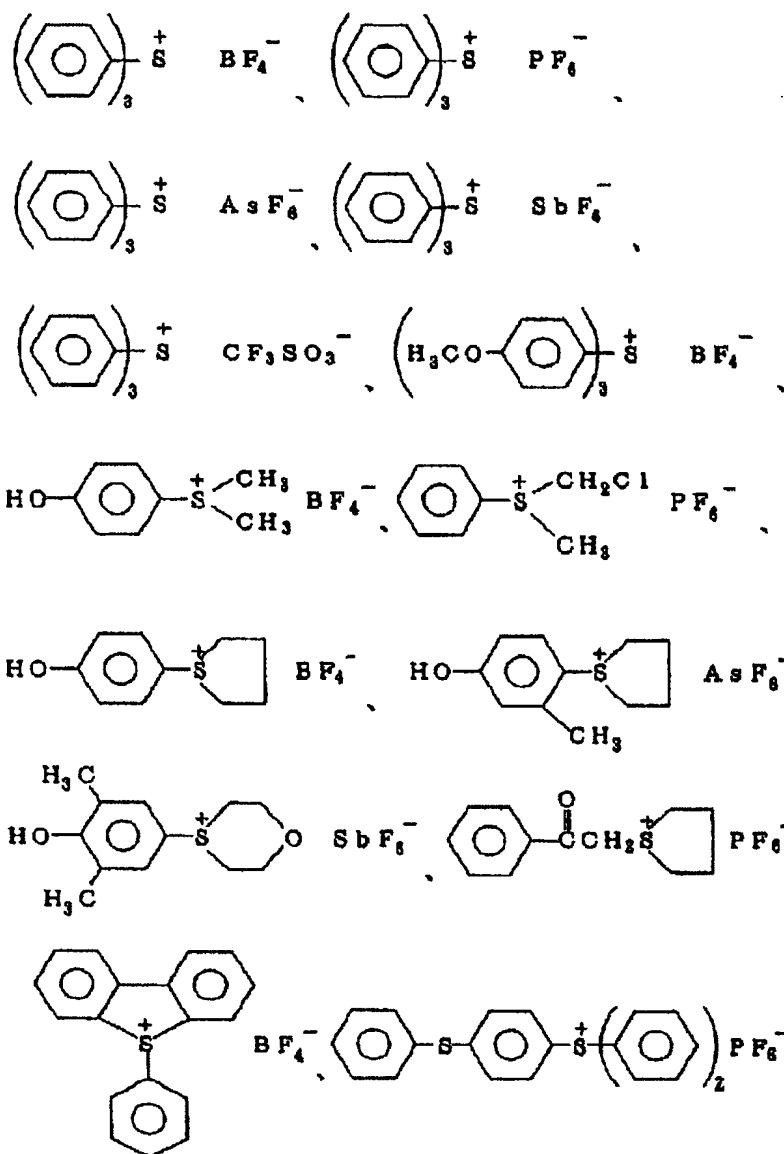
(ここで、R_bは炭素数1～6のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基などを表す) 等のヨードニウム塩、

* 【0026】
【化15】

*

15

16



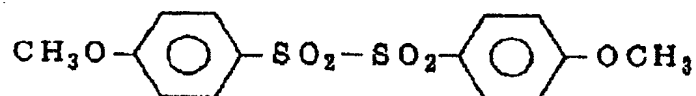
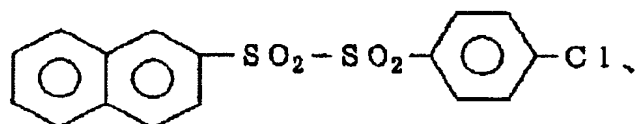
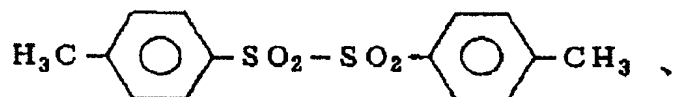
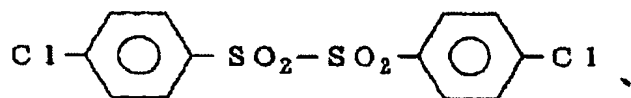
等のスルホニウム塩、
【0027】

* 【化16】

*

17

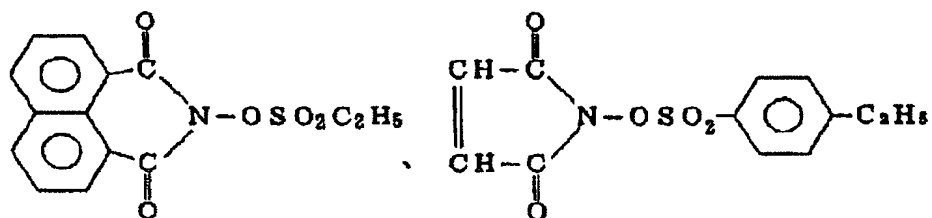
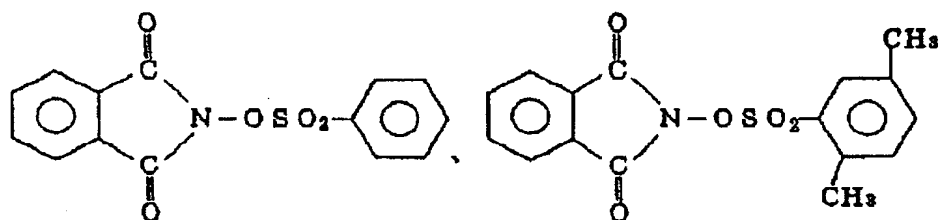
18



等のジスルホン誘導体、
【0028】

* 【化17】

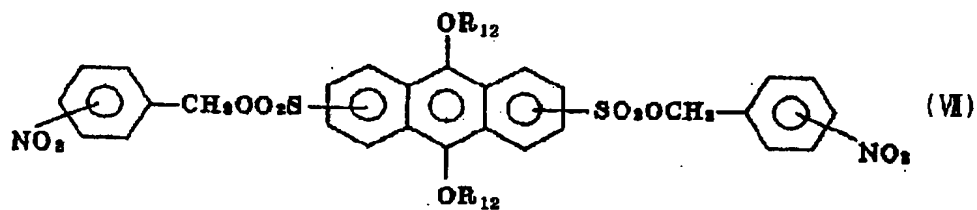
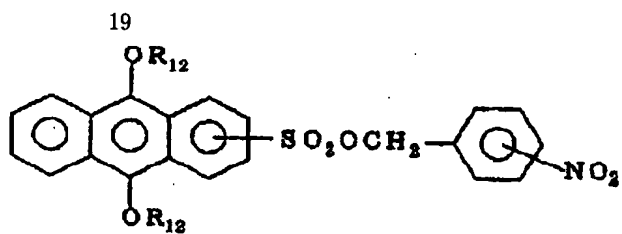
*



等のイミドスルホネート誘導体などが挙げられる。

※ I)

【0029】特に、下記の一般式 (VI) 又は (VI) ※ 【化18】



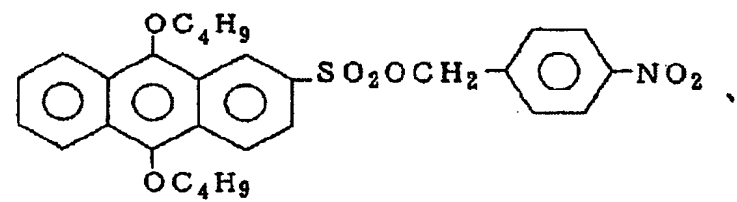
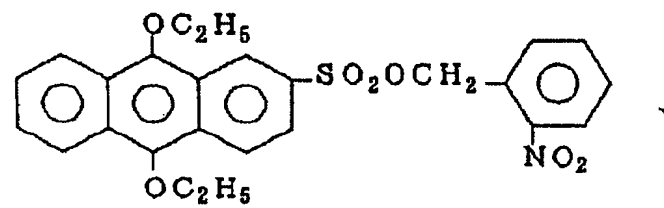
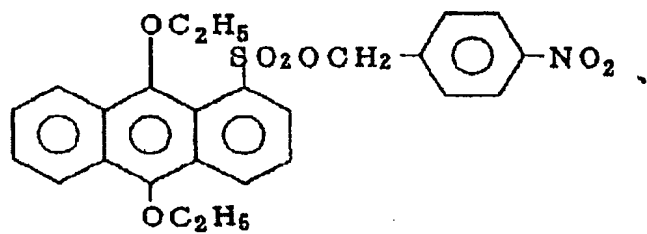
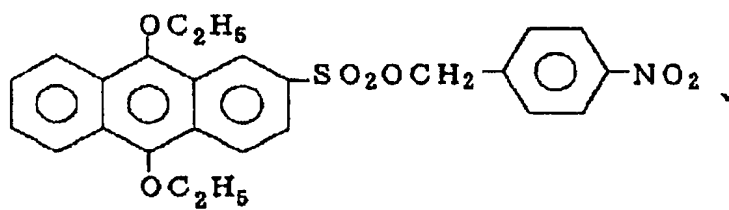
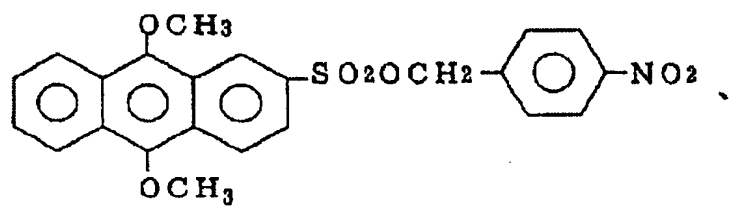
で示されるニトロベンジル誘導体が好適である。ここで
 R_{12} はアルキル基を表し、炭素原子数1~4のアルキル
 基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-
 ブチル基などを表す。

*【0030】上記の一般式(VI)及び(VII)で示
 される化合物の代表的なものとしては、下記の化合物が
 挙げられる。

*【化19】

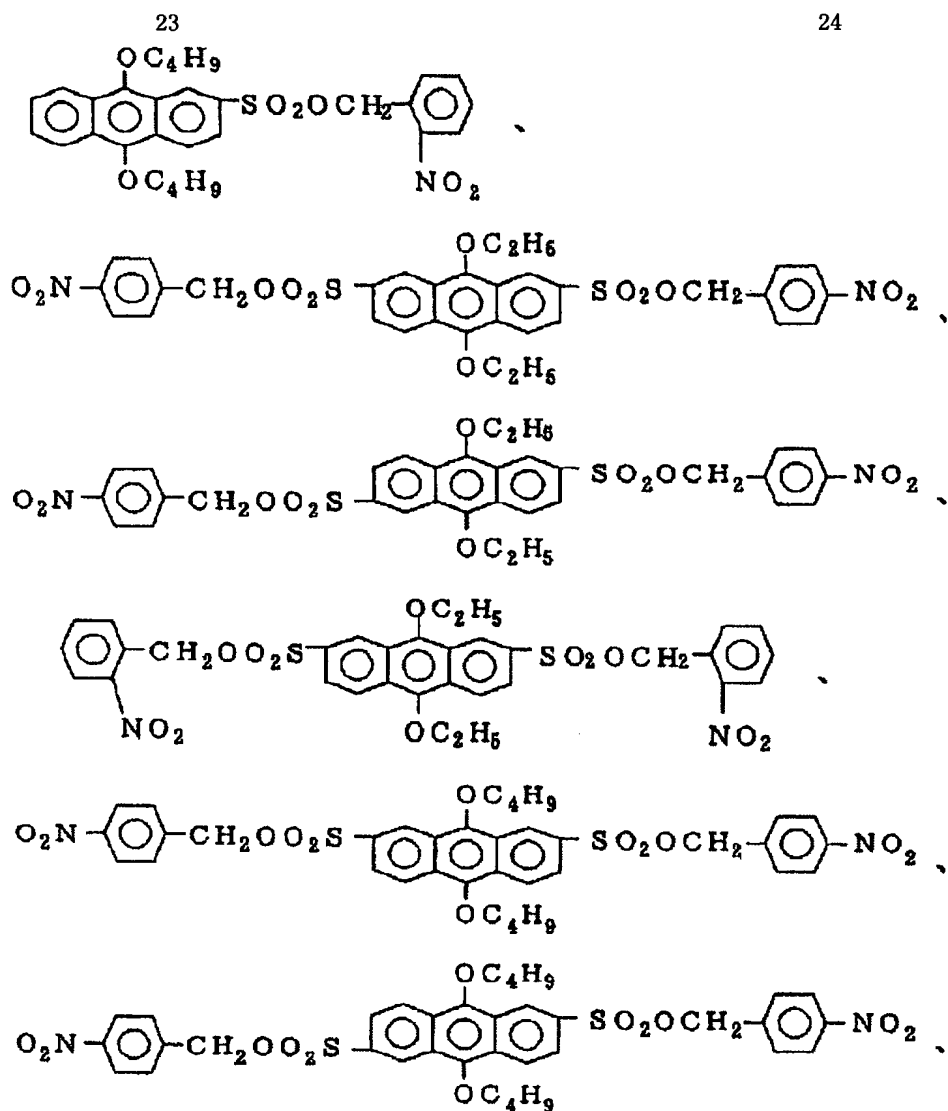
21

22



【0031】

【化20】



活性光線の照射によって光酸発生剤から生じた酸は一般式 (I) の COOR_3 、 COOR_4 (R_3 、 R_4 はフラン環、ピラン環、ピロン環又はそれらの誘導体を表す) の分解反応の触媒として作用する。酸は触媒として作用し、 COOR_3 、 COOR_4 の分解反応によって消費されない。

【0032】光酸発生剤の使用量は、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体100重量部に対して0.1~50重量部の範囲とすることが好ましい。0.1重量部未満であると光感度が低く、また、50重量部を越えると安定性及び最終硬化膜の耐熱性が低下する傾向がある。特に0.5~30重量部が好ましく用いられる。上記溶媒としては、前記一般式

(I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を完全に溶解する極性溶媒が一般に好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。その

他、この極性溶媒以外に、一般的有機溶媒であるケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。

【0033】溶媒の使用量は、前記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体100重量部に対して100~900重量部の範囲とすることが好ましい。100重量部未満では組成物が高粘度となり基板への塗布性に劣る傾向がある。900重量部を越えると粘度と樹脂分濃度が低くなるため、塗布性と厚膜形成

性に劣る傾向がある。さらに、必要に応じて増感材を用いることができる。増感剤としては、例えば、ペリレン、ピレン、アセトラセン、チオキサントン、ミヒラケトン、ベンゾフェノン、9-フルオレノン、アンスロンなどが挙げられる。これら増感剤の使用量は、活性光線の照射により酸を生成する光酸発生剤100重量部に対して1~100重量部の範囲とすることが好ましく、5~50重量部とすることがより好ましい。1重量部未満では増感効果が少なく、また、100重量部を越えると、増感剤が不溶又は析出する傾向がある。

【0034】また、必要に応じて染料、顔料、可塑剤、表面平滑性付与剤、接着促進剤、無機充填剤などを適宜配合することができる。本発明の耐熱感光材料である、一般式(I)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体は、前記したように感光性樹脂組成物として使用することによりレリーフパターンを形成することができる。以下、レリーフパターンの形成方法を説明する。まず、感光性樹脂組成物の溶液を塗布して感光膜を形成する基材としては、用途により異なるが、アルミニウム、亜鉛、鉄等の金属板、ポリエチレン、ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリビニルアセタール等のプラスチックフィルム、金属箔がラミネートされたプラスチックフィルム又は紙、金属が蒸着されたプラスチックフィルム又は紙、銅張積層板、シリコンウエハ、二酸化珪素ウエハなどが代表的である。

【0035】これら基材の上に感光性樹脂組成物の溶液を塗布する方法としては、スピン塗布、噴霧、溶液注型、浸漬塗布などの方法が挙げられる。このように、使用する基材上に直接感光膜を形成してもよいし、また、予め、ポリエステルフィルムに代表されるプラスチックフィルムなどの支持体フィルムの上に感光膜を形成し、そのフィルムを目的とする基材の上に積層し、目的とする基材の表面に感光膜を形成することもできる。感光膜の膜厚は、用途により異なるが、通常0.1~100 μ mの範囲とする。

【0036】得られた感光膜を画像上に照射する活性光線としては、例えば、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、g線、i線、deep-UV光、さらにはヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムイオンレーザー、KrFエキシマレーザーなどの高密度エネルギービームを使用することもできる。

【0037】活性光線の照射後、一般式(I)の-COOR₃及び-COOR₄を-COOHに分解する反応を促進するために、60~160℃の範囲で0.5~30分間加熱することが好ましい。60℃未満では効果が少なく、160℃を越えると未露光部の-COOR₃及び-COOR₄のR₃、R₄が脱離し易くなる。

【0038】次いで、現像によってレリーフパターンを

形成する。現像液としては、有機溶媒および／又はアルカリ水溶液が用いられる。有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホリクトリアミド、 γ -ブチロラクトン等の極性溶媒が挙げられる。あるいは、これらにメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル等の一般的有機溶媒及び水を混合して用いてもよい。

【0039】アルカリ水溶液とは、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、4級アンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、酢酸塩、アミン類等が用いられる。これらの具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。その使用量は、水100重量部に対して通常0.0001~50重量部、好ましくは、0.001~30重量部である。0.001重量部未満であると現像性が低下する傾向があり、30重量部を越えると塩基性化合物が完全に溶解せず不均一な溶液となったり、現像液の粘度が高くなりすぎ、現像性が低下する傾向がある。現像液は、有機溶媒とアルカリ水溶液をそれぞれ単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0040】有機溶媒とアルカリ水溶液を混合して用いる場合は、有機溶媒の使用量は、アルカリ水溶液100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。現像液としては、人体に対してより安全であって、安価なアルカリ水溶液を用いることが好ましい。現像液を選択することにより、ポジ型又はネガ型のパターンを得ることができる。例えば、アルカリ水溶液を現像液に用いるとポジ型のパターンが得られる。また、非極性の有機溶媒を現像液に用いると未露光部の現像液に対する溶解性が大きく、ネガ型のパターンを得ることができる。現像により形成されたレリーフパターンを、リンス液により洗浄し現像溶液を除去する。得られたパターンは、まず50~250℃で予備乾燥した後、300~400℃で加熱すなわちポストキュアして、耐熱性を有する半導体、多層印刷配線板及び高密度実装基板などの表面保護膜及び層間絶縁膜などに交換し得るもので、このような感光性樹脂組成物は、主として

10

20

30

40

50

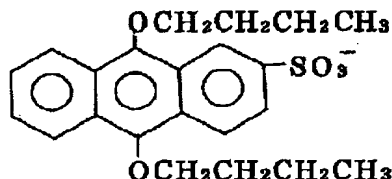
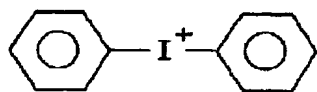
前述のような微細加工の分野において非常に有用である。

【0041】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0042】実施例1

かく拌機、温度計、熱電対及び窒素ガス導入管を装備した1リットルのフラスコに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル40.05g (0.2モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン257gを加え、窒素ガス流通下の室温で攪拌した。この溶液に4, 4'-オキシジフタル酸無水物46.53g (0.15モル) 及び1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物21.33g (0.05モル) を加え、室温で4時間攪拌した後、70℃に昇温し、同温度で8時間加熱して粘稠なポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液に2, 3-ジヒドロ-4H-ピラン96gと触媒量の塩酸を加え、25℃で9日間反応させた。この溶液を4000gのメタノールに滴下しポリマーを析出させた。このポリマーを再びN-メチル-2-ピロリドン1200gに溶解した後、4000gのメタノールに滴下しポリマーを析出させた。この操作を更に2回繰り返した後、析出ポリマーを40℃で減圧乾燥して耐熱感光材料であるポリイミド前駆体を*



酸 発 生 剤

【0043】実施例2

かく拌機、温度計、熱電対及び窒素ガス導入管を装備した1リットルのフラスコに、フッ素原子を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物として2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(セントラル硝子社製)133.2gおよび溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン450gを加え、室温で攪拌した。次に、この溶液にジアミンとして2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン155.4gを加え、室温で4時間攪拌して粘稠なポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液に2-クロロテトラヒドロフラン220gとトリエチルアミン125gを加え30℃で10日間反応させた。この溶液を水/メタノール=1/1(体積比)の溶液に滴下しポリマーを析出させた。このポリマーを再びN-メチル-2-ピロリドン2000gに溶解した後、6000gの水/メタノール=1/1(体積比)に滴下しポリマーを析出させた。この操作を更に1回繰り返して

*得た。このポリイミド前駆体100gと下式の光酸発生剤10gをN-メチル-2-ピロリドン250gに溶解して得た溶液をシリコンウエハ上にスピンコートで塗布し、80℃で150秒ブリベークして膜厚10μmの感光膜を形成した。この感光膜の表面にフォトマスクを介して3kwの高圧水銀灯で400mJ/cm²の光量で露光し、さらに140℃で10分間加熱を行った。2重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でスプレー現像した後、150℃、250℃及び350℃(窒素雰囲気下)で各々30分間加熱して、ポジ型のポリイミドの良好なレリーフパターンを得た。この塗膜について、ブレッシャクッカ試験(条件: 121℃、2気圧、300時間)を行った後の基盤目試験を行ったところ離れは全く認められず良好な接着性を示した。また、露光、現像を行わない以外は上記と同様にして形成した塗膜(基板はガラス基板を用いた)について、高温示唆熱重量同時測定装置(セイコー電子社製320型)により、空気雰囲気下10℃/分の昇温速度で重量減少を測定したところ360℃まで重量減少は認められなかった。同じ塗膜について、引張試験機(オリエンテック社製テンシロン万能試験機UCT-5T型)により試験片の幅1cmで引張特性を測定したところ引張強さ85Mpa、伸び7%であった。

【化21】

た後、析出したポリマーを40℃で減圧乾燥して耐熱感光材料であるポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体100gと実施例1で用いた光酸発生剤10gをN-メチルピロリドン250gに溶解して得た溶液を実施例1と同様にして膜厚10μmのポジ型の良好なレリーフパターンを得た(ただし、現像液は5重量%のトリエタノールアミン水溶液を用いた)。また、実施例1と同様にして加熱重量減少を測定したところ400℃まで重量減少は認められなかった。実施例1と同様に引張特性を測定したところ引張強さ60Mpa、伸び5%であった。

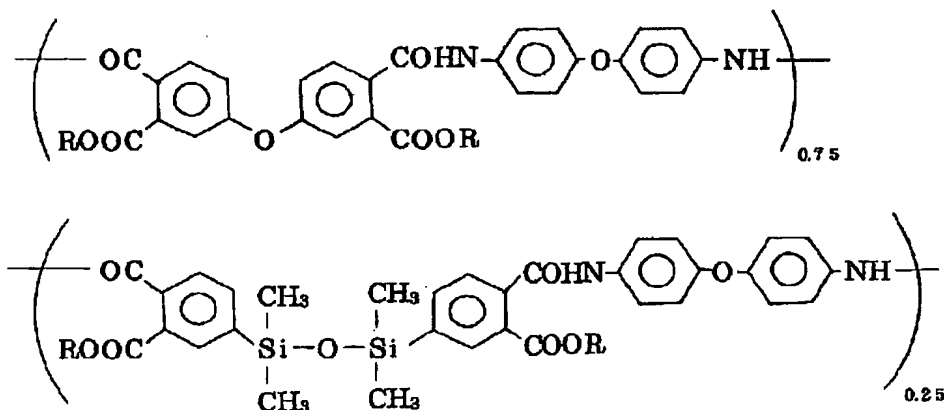
【0044】比較例1

温度計、窒素ガス導入口及び攪拌装置を装着した500ミリリットルの四つ口フラスコに4, 4'-オキシジフタル酸無水物46.53g (0.15モル)、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物21.33g (0.05モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレー

ト39g (0.3モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン300gを加え、100℃で4時間攪拌した。次に、この溶液に氷冷下、塩化チオニル35gを1時間かけて滴下し、その後室温で2時間攪拌を行った。この溶液に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル40.05g (0.2モル)を加えて8時間攪拌し、さらに、エタノール40ミリリットルを加えて4時間攪拌し、その後5*

*リットルの水中に投下しポリマーを析出させた。このポリマーを十分に水洗した後、乾燥空気で24時間風乾し、さらに40℃でポリマー中の水分が1重量%以下になるまで減圧乾燥して、下式の繰返し単位を有するポリイミド前駆体を得た。

【化22】



【0045】実施例3

実施例1及び比較例1で得られたポリイミド前駆体をN-メチル-2-ピロリドンに固形分が25重量%となるようにそれぞれ溶解して、ポリイミド前駆体の溶液を得た。この溶液をシリコンウエハ上にスピンコートで塗布し、100℃及び150℃で各々30分間加熱して膜厚 30 約1μmの薄膜を得た。これを第1表に示す条件でそれ※

※それぞれ加熱し、得られた硬化膜のイミド化率を測定した。

その結果を表1に示す。ここで、イミド化率は赤外分光光度計(日本電子社製JIR-100型)を用いて測定した。

【0046】

【表1】

表1

加熱条件	イミド化率 (%)	
	実施例1の ポリイミド前駆体	比較例1の ポリイミド前駆体
300℃-1h	100	83
350℃-1h	100	95
450℃-1h	-	100

【0047】表1に示されるように、本発明におけるポリイミド前駆体は従来のポリアミド酸エステル型ポリイミド前駆体に比べて低温硬化性に優れる。

【0048】

【発明の効果】本発明の耐熱性感光材料は、上述の通り★

★光酸発生剤と溶媒を組み合わせた感光性樹脂組成物としてレリーフパターン形成に用いることができる。この感光性樹脂組成物は、特に低温硬化性に優れるとともに膜強度、耐熱性、接着性、厚膜形成性及び像形成性に優れ、工業的に極めて有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				
21/312		B 8518-4M		

(72)発明者 小島 康則
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内